

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221420

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl. C08F220/26

C08F220/36

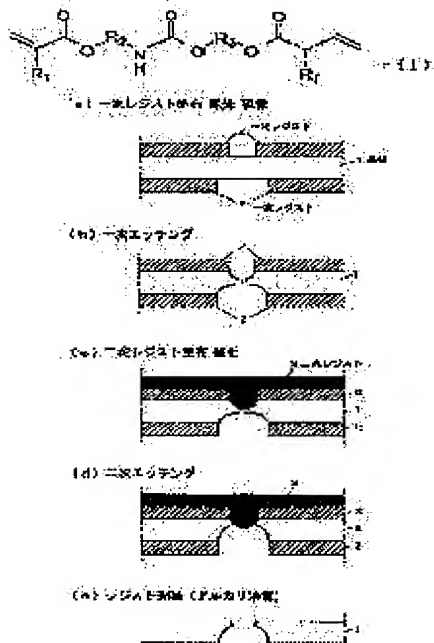
C08F290/06

G03F 7/027

(21)Application number : 2002-021800 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2002 (72)Inventor : FUJIMOTO JUICHI

(54) ACTIVE RADIATION-CURING COMPOSITION AND CURED FILM



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active radiation-curing composition that forms a cured coated film having an excellent strength elongation properties, etching resistance and alkali solubility and an active radiation-curing composition that forms the cured coated film.

SOLUTION: The active radiation-curing composition comprises (A) a compound having one or more carboxylic groups and one or more (meth)acryloyl groups, (B) a compound of formula (I), (C) an ethylenic unsaturated compound other than (A) and (B) above, and (D) an active radiation-curing composition

containing a photopolymerization initiator. (In formula (I), R1 is hydrogen or a methyl group, R2 and R3 are each a 2-4C alkyl group.) Also provided is a cured film (alkali-dissolving protection film) formed of the above composition in use for a shadow mask and an aperture grill.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A compound which has at least one carboxyl group and at least one acrylyl group (meta) in a molecule, a compound expressed with (B) following general

formula (I), [Formula 1]

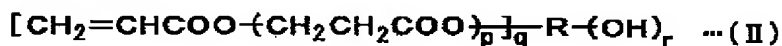
(R₁ shows hydrogen or a methyl group among a formula, and R₂ and R₃ show an alkyl group with 2–4 carbon atoms, respectively.)

(C) The above (A), ethylene nature unsaturated compounds other than the (B) ingredient, and the activity energy–line hardenability constituent containing the (D) photopolymerization initiator.

[Claim 2](A) the activity energy–line hardenability constituent according to claim 1 which contains as an ingredient a compound (a1) which has at least one carboxyl group and at least two acrylyl groups (meta–) in a molecule.

[Claim 3](C) The activity energy–line hardenability constituent according to claim 1 which contains as an ingredient an acrylic acid polymer ester compound (c1) expressed with following general formula (II).

[Formula 2]



(p may show the integer of 1–10 among a formula, q may show the integer of 2–6, r may show the integer of 0–5, R may show branching with 2–15 carbon atoms, annular, a straight chain type hydrocarbon group, or the hydrocarbon group that has an aromatic ring, and R may include ether structure.)

[Claim 4]Cured coating which is a shadow mask or an alkali solubility protective coating for aperture grille manufacture, and is characterized by stiffening the activity energy–line hardenability constituent according to claim 1, and changing.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the constituent which can form the cured coating which has the outstanding etching–proof nature and highly efficient alkali solubility by the exposure of an activity energy line, for example. An activity energy–line hardenability constituent useful as a resin composition [in / for example,

/ a shadow mask and/or the secondary etching process at the time of aperture grille manufacture] for back stop material (secondary resist) in more detail, And it is related with the cured coating (alkali solubility protective coating) which stiffens the constituent and changes.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally precise and delicate advanced processing technology is needed for electronic industry materials, such as a printed wired board and a semiconductor device. And as an etching process of the production line, the method of forming a resist pattern by an ultraviolet-rays-exposure method is in use in recent years. Corresponding to the demand of the minuteness making of the size of a semiconductor device and Hitoshi Kougami of process tolerance, especially the performances, such as high sensitivity (response efficiency of the chemical reaction by light) and high resolution (especially low swelling at the time of etching), are demanded of the etching resist used for this etching process.

[0003]On the other hand, in manufacture of shadow masks, aperture grilles, etc., etching resist is applied on the substrate which has precise and detailed unevenness, and there is a process to stiffen. The resist used for such a use follows the shape of a substrate in the case of spreading, its surface smoothness is good, and to be able to cover without being generated by air bubbles is demanded. Here, a shadow mask is a steel plate about 0.15 mm thick attached to the position about 1 cm inside [screen] a color CRT, and it has many detailed holes for making a corresponding fluorescent substance irradiate with an electron beam. Generally the method of performing etching and making it penetrate from rear surface both sides of a steel plate is taken by ** which forms this detailed hole.

[0004]Drawing 1 is a mimetic diagram showing an example of the manufacturing process of a shadow mask. First, as shown in drawing 1 (a), the primary resist (2) which is a photopolymer is applied to rear surface both sides of substrates (1), such as a steel plate, and is exposed with active light through the patternized photo mask to them, and a development removes the primary resist (2) of a non-exposing part to them. Subsequently, as shown in drawing 1 (b), a substrate (1) is primarily etched from rear surface both sides with the etching reagent containing ferric chloride etc., and etching is interrupted in this side which a hole penetrates.

[0005]Subsequently, one side of the substrate (1) of the state is made to apply and harden UV curing type secondary resist (3), as shown in drawing 1 (c). By using cured coating of this secondary resist (3) as a masking material, as shown in drawing 1 (d), secondary etching is performed to the opposite hand of a substrate (1). Etching is

interrupted, when etching is advanced and it specifically reaches to secondary resist (3) from the side which has not masked with the etching reagent containing ferric chloride etc. Finally, as shown in drawing 1 (e), by alkali treatment, primary resist (2) and secondary resist (3) are removed, and a shadow mask is completed. At an aperture grille, the shape of the hole needed is long and slender, and although final shape serves as a bamboo-blind-like steel plate, the manufacturing process is the same as that of a shadow mask fundamentally.

[0006]It is effective to use the compound which has one carboxyl group and one acrylyl group (meta) which are indicated in JP,4-82002,B, the patent No. 2592733 gazette, etc. as secondary resist used for manufacture of such a shadow mask or an aperture grille.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the shadow mask of these days, or the production line of an aperture grille, it is in the tendency which makes line speed quick for a productivity drive, and in order to speed up an etch rate, it is in the tendency which raises the spray pressure of an etching reagent. Therefore, big stress is applied to a resist film, and a crack goes into a film, or it drops out, and the fall of the yield of a product poses a problem. On the other hand, it is necessary to shorten alkali dissolution time for speedup. However, if the tunic intensity of secondary resist is raised, alkali solubility will fall, if alkali solubility is improved, tunic intensity will fall, and both the characteristics have an opposite relation.

[0008]The purpose of this invention is to provide the activity energy-line hardenability constituent which can form the cured film excellent in the strong ductility characteristic, etching-proof nature, and alkali solubility, and such cured coating.

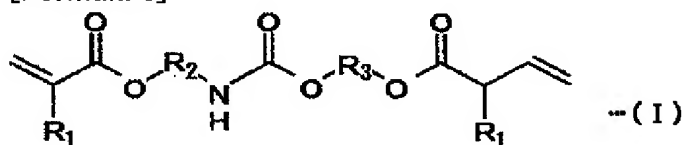
[0009]

[Means for Solving the Problem]As a result of examining an omission cause of a film at the time of etching, this invention persons found out that frequency where a crack enters was high, when intensity of cured coating was low. Then, by performing presentation examination for improving strength and as a result using a carboxyl group content (meta) acrylic monomer and an acrylic monomer (meta) of specific structure, It excels in etching-proof nature and both the alkali solubility characteristics, finds out that an alkali solubility protective coating which neither a crack nor omission produce is obtained also in a production line high-speed moreover, and came to complete this invention.

[0010]Namely, a compound in which this invention has at least one carboxyl group and at least one acrylyl group (meta) in the (A) molecule, a compound expressed with (B)

following general formula (I), [0011]

[Formula 3]



[0012](R₁ shows hydrogen or a methyl group among a formula, and R₂ and R₃ show an alkyl group with 2-4 carbon atoms, respectively.)

(C) They are the above (A), ethylene nature unsaturated compounds other than the (B) ingredient, and an activity energy-line hardenability constituent containing the (D) photopolymerization initiator.

[0013]Furthermore, this inventions are an object for shadow masks, and/or an alkali solubility protective coating for aperture grille manufacture, and are cured coating stiffening the above-mentioned activity energy-line hardenability constituent, and changing.

[0014]"An acrylyl group (meta)" in this invention "an acrylyl group and/or an methacrylic roil group", "Acrylic acid (meta)" means "acrylic acid and/or methacrylic acid", and "acrylate (meta)" means "methacrylate and/or acrylate", respectively.

[0015]

[Embodiment of the Invention]The (A) ingredient used for this invention is a compound which has at least one carboxyl group and at least one acrylyl group (meta) in intramolecular, and is an ingredient which gives alkali solubility to the cured coating obtained and makes good etching-proof nature reveal simultaneously.

[0016]As this (A) ingredient, the output to which the compound which has one hydroxyl group and at least one acrylyl group (meta) in intramolecular was made to add is mentioned to the compound which has at least one acid anhydride group in intramolecular, for example.

[0017]As the example, phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, Methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, methylhexahydrophthalic anhydride, Dibasic acid anhydrides, such as a succinic anhydride, and trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, Ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate), glycerin bis(anhydrotrimellitate)mono- acetate, To polybasic acid anhydrides, such as glycerintris(anhydrotrimellitate) mono- acetate. 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxybutyl (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as 6-hydroxyhexyl (meta) acrylate and cyclohexane dimethanol mono- (meta) acrylate.

Compound; obtained by making add these ethylene oxide additions, a propylene oxide addition, a caprolactone addition, etc. To said polybasic acid anhydrides, or TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, ditrimethylol pro pantry (meta) acrylate, Compound; etc. which were obtained by making add penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta) acrylate, etc. are mentioned.

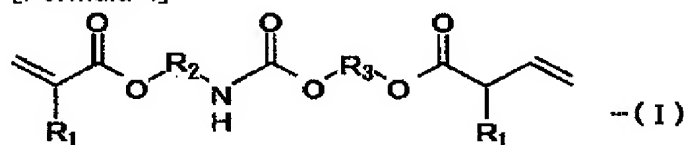
[0018] Since it is possible to raise film strength, maintaining the alkali solubility of the hardening layer obtained also in these compounds, it is preferred to use the compound (a1) which has at least one carboxyl group and at least two acrylyl groups (meta) in a molecule.

[0019] In the activity energy-line hardenability constituent of this invention, the loadings of the (A) ingredient have 20 – 70 preferred mass part on the basis of total quantity 100 mass part of (A) – (C) ingredient, and its 30 – 60 mass part is more preferred. The lower limit of each above-mentioned range is meaningful in respect of the alkali solubility of cured coating, etc., and upper limit is meaningful at the point which controls that cured coating becomes weak.

[0020] The (B) ingredient used for this invention is following general formula (I).

[0021]

[Formula 4]



[0022] (among a formula, R_1 shows hydrogen or a methyl group and R_2 and R_3 show an alkyl group with 2–4 carbon atoms, respectively.) — it is a compound [Cava mate group content (meta-) acrylate compound] expressed.

[0023] The Cava mate group of intramolecular gives good intensity to cured coating, and since hydrophilic nature is moreover high, this (B) ingredient enables improvement in alkali solubility of cured coating. That is, with the conventional constituent, it is compatible in improving strength of impossible cured coating, and improvement in alkali solubility by blending this (B) ingredient.

[0024] In general formula (I), although R_1 shows a hydrogen atom or a methyl group, it is preferred that it is a hydrogen atom from a viewpoint of hardenability. Although R_2 and R_3 show an alkyl group with 2–4 carbon atoms, respectively, it is preferred that it is an alkyl group with a point to two carbon atoms which improving strength of cured coating and alkali solubility balance tend to take.

[0025](B) As an example of an ingredient, it is 2 - [(2-(meth)acryloyloxy) Ethyl carbamoyloxy] Ethyl acrylate, 2 - [(2-(meth)acryloyloxy) Propyl carbamoyloxy] Propylacrylate, 2 - [(2-(meth)acryloyloxy) Butylcarbamoyloxy] Butyl acrylate, 2 - [(2-(meth)acryloyloxy) Ethyl carbamoyloxy] Propylacrylate etc. are mentioned. These are independent or can use one sort combining two or more sorts. From a point which is hypoviscosity among these to 2 - [(2-(meth)acryloyloxy) Ethyl carbamoyloxy] Ethyl acrylate is preferred.

[0026]In an activity energy-line hardenability constituent of this invention, loadings of the (B) ingredient have 5 - 40 preferred mass part on the basis of total quantity 100 mass part of (A) - (C) ingredient, and its 10 - 35 mass part is more preferred. A lower limit of each above-mentioned range is meaningful in respect of intensity of cured coating, etc., and upper limit suppresses the hydrophilic nature of cured coating, and it is meaningful at a point which improves etching-proof nature.

[0027]The (C) ingredients in an activity energy-line hardenability constituent of this invention are the above (A) and ethylene nature unsaturated compounds other than the (B) ingredient, and are ingredients which give good hardenability to a constituent.

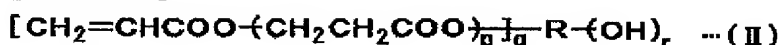
[0028]As an example of an ingredient, (C) N-vinylformamide, N-vinylacetamide, Vinyl ester monomers, such as an N-vinyl-2-pyrrolidone, N-vinylcaprolactam, and adipic acid divinyl; Ethyl vinyl ether, Vinyl ether, such as phenylvinyl ether; Acrylamide, N-methoxymethyl acrylamide, N-butoxy methylacrylamide, N-t-butylacrylamide, acrylamide [such as acryloyl morpholine,]; (meta-) — acrylic acid; (meta-) — methyl acrylate. (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) propyl, acrylic acid (meta) n-butyl, (Meta) Acrylic acid i-butyl, acrylic acid (meta) t-butyl, acrylic acid (meta) hexyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid (meta) lauryl, (Meta) Acrylic acid stearyl, acrylic acid (meta) tetrahydrofurfuryl, (Meta) Acrylic acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) 4-hydroxybutyl, metaglycidyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) dimethylaminoethyl, diethylaminoethyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid benzyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid phenoxyethyl, acrylic acid (meta) tricyclodecane, (Meta) Acrylic acid allyl, acrylic acid (meta) 2-ethoxyethyl, (Meta) Acrylic acid isobornyl, acrylic acid (meta) phenyl, JI (meta) acrylic acid ethylene glycol, A JI (meta) acrylic acid diethylene glycol, JI (meta) acrylic acid triethylene glycol, JI (meta) acrylic acid tetraethylene glycol, a JI (meta) acrylic acid polyethylene glycol, A JI (meta) acrylic acid 1,3-butylene glycol, JI (meta) acrylic acid 1,4-butanediol, JI (meta) acrylic acid 1,6-hexanediol, JI (meta) acrylic acid 1,9-nonanediol, JI (meta) acrylic acid neopentyl glycol, hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylic ester, JI (meta) acrylic acid propylene glycol, JI (meta)

acrylic acid dipropylene glycol, JI (meta) acrylic acid tripropylene glycol, JI (meta) acrylic acid tetrapropylene glycol, a JI (meta) acrylic acid polypropylene glycol, JI (meta) acrylic acid polytetramethylene glycol, polyethoxy RETEDDO bisphenol A di(meth)acrylate, Polyethoxy RETEDDO bisphenol F di(meth)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylic ester, ETOKISHIRETDDOTORI methylol pro pantry (meta) acrylic ester, Propoxy RETEDDOTORIMECHIRORU pro pantry (meta) acrylic ester, GURISERINTORI (meta) acrylic ester, ethoxy RETEDDOGURISERINTORI (meta) acrylic ester, Tris (acryloyloxyethyl) isocyanurate, ditrimethylol propanetetra(meta) acrylic ester, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylic ester, pentaerythritol tetra(meta) acrylic ester, Acrylic ester (meta), such as dipentaerythritol penta(meta) acrylic ester and dipentaerythritol hexa(meta) acrylic ester; Polybasic acid, such as phthalic acid and adipic acid, Ethylene glycol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, a polyethylene glycol, The polyester (meta) acrylate obtained at a reaction of polyhydric alcohol, such as polytetramethylene glycol, and acrylic acid (meta) or its derivative; Hexamethylene di-isocyanate, Isophorone diisocyanate, tolylene diisocyanate, xylene diisocyanate, Isocyanate compounds, such as hydrogenation xylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hydro-diphenylmethane diisocyanate, naphthalene diisocyanate, and norbornane diisocyanate. A polyethylene glycol, PURIPURO pyrene glycol, polytetramethylene glycol, Polyol compounds, such as an ethyleneoxide addition of bisphenol A, a propylene oxide addition of bisphenol A, polyester polyol, and polycarbonatediol, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxybutyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, The URETANJI (meta) acrylate acrylate with hydroxyl groups (meta), such as polypropylene-glycol mono- (meta) acrylate, was made to react to; Hexamethylene di-isocyanate, Isophorone diisocyanate, tolylene diisocyanate, xylene diisocyanate, Diphenylmethane diisocyanate, hydro-diphenylmethane diisocyanate, To a polymer of isocyanate compounds, such as naphthalene diisocyanate and norbornane diisocyanate. 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, The urethane poly (meta) acrylate which added acrylate which has hydroxyl groups, such as 4-hydroxybutyl (meta) acrylate and those caprolactone adducts (meta); Phenol novolak type epoxy resin, Epoxy poly (meta) acrylate; etc. which made acrylic acid (meta) or its derivative react to glycidyl ether compounds, such as cresol novolak type epoxy resin, a bisphenol A type epoxy resin, and bisphenol F type epoxy resin, are mentioned.

[0029]Following general formula (II)

[0030]

[Formula 5]



[0031](p shows the integer of 1–10 among a formula, q shows the integer of 2–6, and r shows the integer of 0–5, and) R may show branching with 2–15 carbon atoms, annular, a straight chain type hydrocarbon group, or the hydrocarbon group that has an aromatic ring, and R may include ether structure. It is usable also in the acrylic acid polymer ester compound (c1) expressed.

[0032](C) Each compound mentioned above as an example of an ingredient is independent about one sort, or two or more sorts can be used together and used for it. However, as for the point which can give the outstanding etching-proof nature and alkali solubility to the (C) ingredient, it is preferred that an acrylic acid polymer ester compound (c1) is included. In this case, as for the rate of the acrylic acid polymer ester compound (c1) in the (C) ingredient, it is preferred that it is especially more than 40 mass %.

[0033]As an example of this compound (c1), 1,4-butanediol JIAKURIRU dimer acid ester, 1,6-hexanediol JIAKURIRU dimer acid ester, neopentyl glycol JIAKURIRU dimer acid ester, Diethylene-glycol JIAKURIRU dimer acid ester, tetraethylene glycol JIAKURIRU dimer acid ester, Tripropylene glycol JIAKURIRU dimer acid ester, polyoxyethylene bisphenol A Gia Kurile dimer acid ester, trimethylolpropane — doria — krill dimer acid ester and glycerol — doria — krill dimer acid ester. pentaerythritol — doria — krill dimer acid ester and pentaerythritol tetra acrylic dimer acid ester. Ditrithymol PUROPANTETORA acrylic dimer acid ester, dipentaerythritol pentaacrylic dimer acid ester, dipentaerythritol hexaacrylic dimer acid ester, etc. are mentioned. trimethylolpropane especially since hardenability is good — doria — krill dimer acid ester. glycerol — doria — krill dimer acid ester and pentaerythritol — doria — krill dimer acid ester, pentaerythritol tetra acrylic dimer acid ester, and especially ditrimethylol PUROPANTETORA acrylic dimer acid ester are preferred.

[0034]In an activity energy-line hardenability constituent of this invention, loadings of the (C) ingredient have 25 – 75 preferred mass part on the basis of total quantity 100 mass part of (A) – (C) ingredient, and its 30 – 70 mass part is more preferred. A lower limit of each above-mentioned range is meaningful in respect of the hardenability of a constituent, the etching-proof nature of cured coating, etc., and upper limit is meaningful in respect of the alkali solubility of cured coating.

[0035]The (D) ingredient used for this invention is a photopolymerization initiator, and is an ingredient which gives a practical photoresist to a constituent.

[0036]As an example of an ingredient, (D) Benzophenone, 4,4-bis(diethylamino)benzophenone, 2,4,6-trimethyl benzophenone, methyl orthobenzoyl benzoate, 4-phenylbenzo phenon, t-butylanthraquinone, and 2-ethylanthraquinone; 2, 4-diethylthio xanthone, Thioxan tons, such as an isopropyl thioxan ton and a 2,4-dichloro thioxan ton; A diethoxyacetophenone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone, 2-methyl-2-morpholino (4-thiomethyl phenyl) propan-1-one, Acetophenones, such as 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-butanone; Benzoin methyl ether, Benzoin ether; 2,4,6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, such as benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, and benzoin isobutyl ether, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl pentyl phosphine oxide, Acyl phosphine oxide, such as bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide; methylbenzoyl formate, 1,7-screw acridinyl heptane, 9-phenylacridine, etc. are mentioned. these are independent about one sort -- or two or more sorts -- it can use together and use.

[0037]In an activity energy-line hardenability constituent of this invention, loadings of the (D) ingredient have 0.01 – 10 preferred mass part on the basis of total quantity 100 mass part of (A) – (C) ingredient, and its 0.1 – 8 mass part is more preferred. A lower limit of each above-mentioned range is meaningful in respect of a cure rate required for industrial production etc., and upper limit is meaningful in respect of controlling that photopolymerization initiator residue in cured coating is eluted to an etching reagent etc.

[0038]A photosensitizer can also be added if needed. As the example, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, 4-dimethylamino methyl benzoate, 4-dimethylamino ethyl benzoate, 4-dimethylamino amyl benzoate, 4-dimethylamino acetophenone, etc. are mentioned.

[0039]To an activity energy-line hardenability constituent of this invention. accepting necessity -- a leveling agent, a radical polymerization chain transfer agent, a slipping agent, a plasticizer, a defoaming agent, a crawling inhibitor, a wetting agent, an antisetling agent, and whom -- various additive agents, such as an inhibitor, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, polymerization inhibitor, a bulking agent, a chelating agent, and a coupling agent, can be made to contain

[0040]A radical polymerization chain transfer agent is an additive agent desirable in respect of alkali solubility improvement in cured coating, etc. among these additive agents. However, since an ene thiol reaction will occur between a double bond and a thiol which are contained in (A) – (C) ingredient if a thiol system chain transfer agent

is used, it is in a tendency for the storage stability of a constituent to become poor and to cause gelling. Therefore, as a radical polymerization chain transfer agent, it is preferred to use a non-thiol system chain transfer agent, and non-thiol system chain transfer agents, such as a alpha-methylstyrene dimer and TAPINOREN, are the most preferred especially. An addition of a radical polymerization chain transfer agent has 0.01 – 10 preferred mass part to total quantity 100 mass part of (A) – (C) ingredient, and its 0.1 – 5 mass part is more preferred. A lower limit of each above-mentioned range is meaningful in respect of shortening of alkali dissolution time, etc., and upper limit is meaningful in respect of the hardenability of a constituent, intensity of cured coating, etc.

[0041]In respect of improvement in surface smoothness at the time of coating, etc., a leveling agent is a desirable additive agent and can use various kinds of leveling agents known from before, such as a silicone series leveling agent and a fluorine system leveling agent. An addition of a leveling agent has 0.01 – 5 preferred mass part to total quantity 100 mass part of (A) – (C) ingredient, and its 0.1 – 1 mass part is more preferred. A lower limit of each above-mentioned range is meaningful in respect of the smooth nature of a cured film, etc., and upper limit is meaningful in respect of making easy to carry out defoaming of the air bubbles by which it is generated at the time of coating etc.

[0042]An activity energy-line hardenability constituent of this invention can be stiffened in combination of activity energy-line independence or an activity energy line, and heat, and the bridge construction cured coating is excellent in etching-proof nature and both the alkali solubility characteristics.

[0043]Although an activity energy-line hardenability constituent of this invention is applicable to various uses, it is dramatically useful as resist for forming an alkali solubility protective coating in a manufacturing process of a shadow mask or an aperture grille especially. Concrete for example, dramatically outstanding performance is shown as secondary resist (3) of a manufacturing process shown in above-mentioned drawing 1. It is available as etching resist, such as a printed wired board, a leadframe, and a TAB (TapeAutomated Bonding) tape, besides it, and can be further used also as a paint, a molding material, or a casting material.

[0044]A kind in particular of substrate with which an activity energy-line hardenability constituent of this invention is applied is not limited. As an example of a substrate, organic matter [, such as inorganic substance; wood, such as a glass plate, a griddle, a tin sheet, tinplate, an aluminum board, and a zinc steel plate, paper, a plastic and an organic coating film,]; etc. are mentioned. Also when manufacturing a shadow mask

and an aperture grille, various kinds of substrates (for example, an amber alloy, pure iron, etc.) with which it is known from before that it is usable to those uses can be used.

[0045]Although a coating method in particular to a substrate is not limited, either, a spray coating method, the curtain flow coat method, the roll coat method, the bar coat method, the dipping coat method, a spin coat method, the gravure coating method, the screen coat method, etc. are mentioned, for example. Thickness of cured coating should just make preferably 1–500 micrometers of the coverage quantity of a grade more preferably set to 5–300 micrometers.

[0046]What is necessary is just to irradiate with activity energy lines, such as X-rays, ultraviolet rays, and visible light, in order to stiffen a coat on a substrate. It is preferred to use ultraviolet rays especially. As a light source of ultraviolet rays, it is common to use an ultraviolet ray lamp from a point of practicality and economical efficiency. As an example of an ultraviolet ray lamp, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon lamp, a gallium lamp, a metal halide lamp, etc. are mentioned. Any of inactive gas, such as air, nitrogen, and argon, may be sufficient as atmosphere at the time of the exposure.

[0047]

[Example]Hereafter, an example explains this invention still in detail. Evaluation in an example was performed in accordance with the following methods. The “part” in an example and a comparative example means a mass part.

[0048]The constituent of the <degree of breaking strength and breaking extension> evaluation object is painted on a glass substrate so that the thickness of cured coating may be set to 50 micrometers in a room temperature bar coating machine, Ultraviolet rays were irradiated with and stiffened by 320–390-nm monitor on condition of peak illumination 350 mW/cm^2 and addition light volume 600 mJ/cm^2 using the high-pressure mercury-vapor lamp, and the cured film was formed on the glass substrate. To this cured coating, slitting was put in by the cutter 15 mm in width, and 50 mm in length in the shape of a strip of paper, the cured film portion was exfoliated from the glass substrate, and this was made into the sample for tensile strength measurement.

[0049]This sample is attached to the sample holder of Cage Ene Tech company make tensilon universal testing machine RTC-1250A, and is held for 3 minutes by 90 ** of ambient temperature.

Then, the tensile strength examination was carried out on condition of load cell rated

1kN and crosshead speed 20 mm/min, and the breaking strength and degree of breaking extension were measured.

Here, breaking strength is 10 or more MPa, and the thing of not less than 5% of the degree of breaking extension was judged to be the cured coating which has a good strength property.

[0050]The negative pattern of the shape of isomorphism which carried out double-sided alignment with the casein system photosensitive resin film (primary resist) was formed in both sides of a steel plate with a <etching-proof nature> thickness of 0.15 mm, and the substrate which has 100 rectangular holes (crevice) 5 mm in width and 20 mm in length which have not been penetrated was produced by primary etching. The constituent of an evaluation object is made into secondary resist on the casein system photosensitive resin film (primary resist) of one side of this substrate, It applied by the whole surface bar coating machine so that the thickness after hardening might be set to 20 micrometers, and ultraviolet rays were irradiated with and stiffened by 320-390-nm monitor on condition of peak illumination 350 mW/cm² and addition light volume 600 mJ/cm² using the high-pressure mercury-vapor lamp. Then, the FeCl₃ solution of 43% of concentration was used as an etching reagent, and the examination of etching-proof nature was done for 20 minutes on condition of the temperature of 90 **, and spray pressure 3.5 kg/cm². Rinsing of the sample was performed after test termination, after drying, the cured film was observed visually and the following standards estimated.

It is torn about all A:100 rectangular holes (crevice), and a crack and omission are nothing.

It is torn by 1-19 pieces among B:100 rectangular holes (crevice), and any of a crack and omission they are occurs.

It is torn by 20-79 pieces among C:100 rectangular holes (crevice), and any of a crack and omission they are occurs.

It is torn by 80 or more pieces among D:100 rectangular holes (crevice), and any of a crack and omission they are occurs.

[0051]The constituent of a <alkali solubility> evaluation object is applied on a steel plate so that the thickness after hardening may be set to 25 micrometers in a room temperature bar coating machine, Ultraviolet rays were irradiated with and stiffened by 320-390-nm monitor on condition of peak illumination 350 mW/cm² and addition light volume 600 mJ/cm² using the high-pressure mercury-vapor lamp. Then, it was immersed in 75 ** and 20% sodium hydroxide solution, time for cured coating to dissolve thoroughly was measured, and the following standards estimated alkali

solubility.

A: Fitness (90 or less seconds).

B: Insufficient (it exceeds 90 seconds and is less than 110 seconds).

C: Defect (110 seconds or more).

[0052][Synthetic example 1 (composition of compound-A-1)] in 2L flask furnished with agitating equipment, a thermometer, and a capacitor, 9.6 g of diethylamino ethyl methacrylate was taught as 590.4 g of ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate), 381.2 g of 2-hydroxyethyl acrylate, and a reaction catalyst, and the hydroquinone monomethyl ether 0.48g was prepared as polymerization inhibitor. Temperature up was carried out gradually, stirring this mixture, and it held in the place which reached 95 ** for 2 hours, and cooled after that, and compound-A-1 [the addition reaction product of ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate) and 2-hydroxyethyl acrylate] was obtained.

[0053][Example 1] It is 2 considering compound-A-1 as 30 copies and a (B) ingredient as a (A) ingredient. — [(2-acryloyloxy) Ethyl carbamoyloxy] as 30 copies of ethyl acrylate, and an ingredient (c1) — trimethylolpropane — doria — 40 copies of krill dimer acid ester, (D) as an ingredient [photopolymerization initiator] — 1-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone (made in Tiba Speciality Chemicals.) trade name IRGACURE 184 — one copy of non-thiol system chain transfer agent (alpha-methylstyrene dimer) further five copies, The leveling agent (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, trade name megger fuck F-470) 0.1 copy was mixed, it stirred at the room temperature until the whole became uniform, and the activity energy-line hardenability constituent was obtained.

[0054]The breaking strength of this constituent was 20MPa, and the degree of breaking extension was 20%. About etching-proof nature, cured coating remained in all the 100 rectangular holes (crevice), and etching-proof nature was fitness (judgment A) enough. Alkali solubility was 70 seconds and was fitness (judgment A).

[0055][Example 2 and comparative examples 1-3] It evaluated by preparing an activity energy-line hardenability constituent like Example 1 except having used each ingredient shown in Table 1. A result is shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

表 1

			実施例		比較例		
			1	2	1	2	3
組成	(A)	A-1	30				
		A-2		20	20	20	
		A-3		30	30	30	
	(B)	CDA	30	20		50	50
		C-1	40	30	20		50
	(C)	C-2			30		
		(D)	IRGACURE 184	5	5	5	5
	他	MSD	1	1	1	1	1
		レベル剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価結果	破断強度(MPa)		20	12	5	20	21
	破断伸度(%)		20	8	1	5	15
	耐エッチ性		A	A	D	D	C
	アクリル溶解性		A	A	B	A	C

[0057] The abbreviation in Table 1 means the following compounds, respectively.

[0058] "A-1": The addition reaction product of ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate) and 2-hydroxyethyl acrylate (synthetic example 1)

"A-2": tetrahydro phthalic anhydride and pentaerythritol -- doria -- the addition reaction product (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make and trade name screw coat #2480) of KURIRETO

"A-3": The addition reaction product of phthalic anhydride and 2-hydroxyethyl acrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make and trade name screw coat #2000)

"CDA": 2 - [(2-acryloyloxy) Ethyl carbamoyloxy] ethyl acrylate "C-1": -- trimethylolpropane -- doria -- krill dimer acid ester "C-2": 2-hydroxyethyl acrylate "IRGACURE 184": 1-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone (made in Tiba Speciality Chemicals.) Trade name IRGACURE 184

"MSD": Alpha-methylstyrene dimer (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name NOFUMA MSD)

"Leveling agent": (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, trade name megger fuck F-470)

[0059]

[Effect of the Invention] According to this invention, the activity energy-line hardenability constituent which can form the cured film excellent in the strong ductility characteristic, etching-proof nature, and alkali solubility and such cured coating can be provided as explained above.

[0060] The activity energy-line hardenability constituent of this invention is

dramatically useful as a resin composition for back stop material in an etching process (secondary resist) as resist which can fully respond also to a high-speed production line, for example. The cured coating produced by making harden this constituent, It has the performance which was dramatically excellent as an alkali solubility protective coating at the time of manufacturing a shadow mask, an aperture grille, a printed wired board, a leadframe, a TAB tape, a metal mask, etc. especially, and can be conveniently used in those uses.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221420

(P2003-221420A)

(43) 公開日 平成15年8月5日(2003.8.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 220/26

C 0 8 F 220/26

2 H 0 2 5

220/36

220/36

4 J 0 2 7

290/06

290/06

4 J 1 0 0

G 0 3 F 7/027

5 0 2

G 0 3 F 7/027

5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2002-21800(P2002-21800)

(22) 出願日

平成14年1月30日(2002.1.30)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 藤本 寿一

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

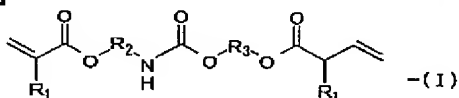
(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物および硬化被膜

(57) 【要約】

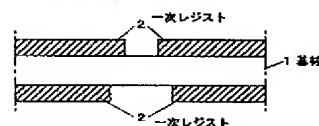
【課題】 強伸度特性、耐エッチング性及びアルカリ溶解性に優れた硬化塗膜、並びにこの硬化被膜を形成し得る活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A)1個以上のカルボキシル基及び1個以上の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物、(B)下記式(I)で表される化合物、(C)上記(A)(B)成分以外のエチレン性不飽和化合物、並びに(D)光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物(式(I)中、R₁は水素又はメチル基、R₂, R₃はC2~4のアルキル基); 並びに上記組成物を硬化させて成るシャドウマスク又はアパチャーグリル製造用の硬化被膜(アルカリ可溶性保護被膜)。

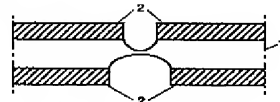
【化1】



(a) 一次レジスト塗布 露光 現像



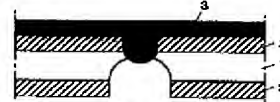
(b) 一次エッチング



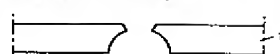
(c) 二次レジスト塗布 硬化



(d) 二次エッチング

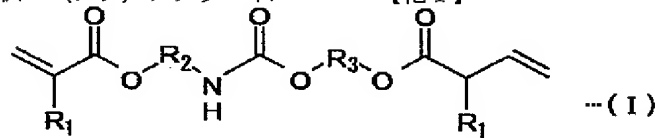


(e) レジスト剥離 (アルカリ溶解)



【特許請求の範囲】

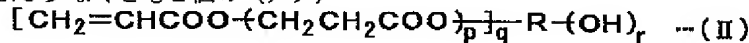
【請求項 1】 (A) 分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基および少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル



(式中、R₁は水素またはメチル基を示し、R₂およびR₃はそれぞれ炭素原子数 2～4 のアルキル基を示す。)

(C) 上記 (A) および (B) 成分以外のエチレン性不飽和化合物、並びに (D) 光重合開始剤を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 2】 (A) 成分として、分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基および少なくとも 2 個の (メタ)



(式中、p は 1～10 の整数、q は 2～6 の整数、r は 0～5 の整数を示し、R は炭素原子数 2～15 の分岐、環状または直鎖型炭化水素基、もしくは芳香環を有する炭化水素基を示し、R はエーテル構造を含んでもよい。)

【請求項 4】 シャドウマスクまたはアパチャーグリル製造用のアルカリ可溶性保護被膜であって、請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させて成ることを特徴とする硬化被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、活性エネルギー線の照射により、優れた耐エッチング性および高性能なアルカリ溶解性を有する硬化被膜を形成し得る組成物に関する。さらに詳しくは、例えば、シャドウマスクおよび／またはアパチャーグリル製造時の二次エッチング工程における裏止め材用樹脂組成物（二次レジスト）として有用な活性エネルギー線硬化性組成物、およびその組成物を硬化させて成る硬化被膜（アルカリ可溶性保護被膜）に関する。

【0002】

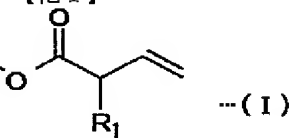
【従来の技術】プリント配線板や半導体素子等の電子材料には、精密で繊細な高度の加工技術が一般に必要とされる。そして、その製造ラインのエッチング工程としては、近年、紫外線露光法によりレジストパターンを形成する方法が主流となっている。このエッチング工程に使用するエッチングレジストには、半導体素子の寸法の微細化、加工精度の向上等の要求に対応して、高感度（光による化学反応の応答効率）、高解像度（特にエッチング時の低膨潤性）などの性能が特に要求されている。

【0003】一方、シャドウマスクやアパチャーグリル等の製造においては、精密で微細な凹凸を有する基材の上にエッチングレジストを塗布し、硬化させる工程があ

基を持つ化合物、

(B) 下記一般式 (I) で表される化合物、

【化 1】



アクリロイル基を持つ化合物 (a 1) を含む請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】 (C) 成分として、下記一般式 (II) で表されるアクリル酸多量体エステル化合物 (c 1) を含む請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【化 2】

る。そのような用途に使用するレジストは、塗布の際に基材の形状に追従し、表面平滑性が良好で、気泡が発生することなく被覆可能であることが要求される。ここで、シャドウマスクとは、カラー CRT の画面内側約 1 cm の位置に取り付けられている厚さ約 0.15 mm の鋼板であり、電子ビームを対応する蛍光体に照射させるための多数の微細な穴を有するものである。この微細な穴を形成するたには、一般に、鋼板の表裏両面からエッチングを行って貫通させる方法が採られている。

【0004】図 1 は、シャドウマスクの製造工程の一例を示す模式図である。まず、図 1 (a) に示すように、鋼板などの基材 (1) の表裏両面に、感光性樹脂である一次レジスト (2) を塗布し、パターン化したフォトマスクを通して活性光線で露光し、非感光部の一次レジスト (2) を現像処理により除去する。次いで、図 1

(b) に示すように、塩化第二鉄等を含むエッチング液により基材 (1) を表裏両面から一次エッチングし、穴が貫通する手前でエッチングを中断する。

【0005】次いで、図 1 (c) に示すように、その状態の基材 (1) の片側に、UV 硬化型の二次レジスト

(3) を塗布し、硬化させる。この二次レジスト (3) の硬化被膜をマスキング材として、図 1 (d) に示すように、基材 (1) の反対側に対して二次エッチングを行う。具体的には、塩化第二鉄等を含むエッチング液により、マスキングをしていない側よりエッチングを進行させ、二次レジスト (3) まで到達した時点でエッチングを中断する。最後に、図 1 (e) に示すように、アルカリ処理により、一次レジスト (2) および二次レジスト (3) を除去し、シャドウマスクを完成する。なお、アパチャーグリルでは、必要とされる穴の形状が細長く、最終的な形状は簾状の鋼板となるが、その製造工程は基本的にはシャドウマスクと同様である。

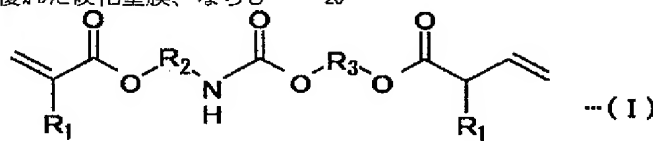
【0006】このようなシャドウマスクやアパチャーグ

リルの製造に使用する二次レジストとしては、特公平 4-82002 号公報、特許第 2592733 号公報等に記載されているような 1 個のカルボキシル基と 1 個の (メタ) アクリロイル基を有する化合物を用いることが有効である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】昨今のシャドウマスクやアパーチャグリルの製造ラインにおいては、生産性向上のためにラインスピードを速くする傾向にあり、エッチング速度を速めるためにエッチング液のスプレー圧力を上げる傾向にある。したがって、レジスト膜には大きな応力がかかってしまい、膜に亀裂が入ったり、脱落したりして、製品の歩留まりの低下が問題となっている。一方、スピードアップのためには、アルカリ溶解時間を短縮する必要もある。しかし、二次レジストの被膜強度を高めるとアルカリ溶解性が低下し、アルカリ溶解性を高めると被膜強度が低下し、両特性は相反する関係にある。

【0008】本発明の目的は、強伸度特性、耐エッチング性およびアルカリ溶解性に優れた硬化塗膜、ならび



【0012】(式中、R₁は水素またはメチル基を示し、R₂およびR₃はそれぞれ炭素原子数2~4のアルキル基を示す。)

(C) 上記(A)および(B)成分以外のエチレン性不飽和化合物、並びに(D)光重合開始剤を含有すること

【0013】さらに本発明は、シャドウマスク用および/またはアパーチャグリル製造用のアルカリ可溶性保護被膜であって、上記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させて成ることを特徴とする硬化被膜である。

【0014】なお、本発明において「(メタ)アクリロイル基」は「アクリロイル基および/またはメタクリロイル基」を、「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸および/またはメタクリル酸」を、「(メタ)アクリレート」は「メタクリレートおよび/またはアクリレート」をそれぞれ意味する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は、分子内に少なくとも1個のカルボキシル基および少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物であり、得られる硬化被膜にアルカリ溶解性を付与し、同時に良好な耐エッチング性を発現させる成分である。

【0016】この(A)成分としては、例えば、分子内に少なくとも1個の酸無水物基を有する化合物に、分子内に1個の水酸基および少なくとも1個の(メタ)アク

に、このような硬化被膜を形成し得る活性エネルギー線硬化性組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、エッチング時の膜の脱落原因について検討した結果、硬化被膜の強度が低い場合に亀裂が入る頻度が高いことを見出した。そこで、強度向上のための組成検討を行い、その結果、カルボキシル基含有(メタ)アクリルモノマーおよび特定構造の(メタ)アクリルモノマーを用いることにより、耐エッチング性とアルカリ溶解性の両特性に優れ、なおかつ高速な製造ラインにおいても、亀裂や脱落が生じないアルカリ溶解性保護被膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A)分子中に少なくとも1個のカルボキシル基および少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物、(B)下記一般式(I)で表される化合物、

【0011】

【化3】

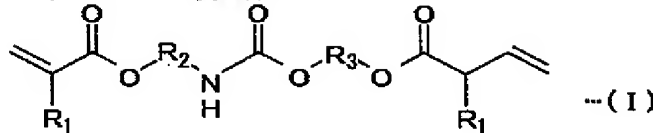
リロイル基を有する化合物を付加させた生成物が挙げられる。

【0017】その具体例としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等の二塩基酸無水物や、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、グリセリントリス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート等の多塩基酸無水物類に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類や、これらのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物、カプロラクトン付加物等を付加させて得た化合物；あるいは、前記多塩基酸無水物類に、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等を付加させて得た化合物；などが挙げられ

る。

【0018】これらの化合物の中でも、得られる硬化膜のアルカリ溶解性を維持したまま、膜強度を上げる事が可能なことから、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基および少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物(a1)を用いることが好ましい。

【0019】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、(A)成分の配合量は、(A)～(C)成分の合計量100質量部を基準にして、20～70質量部が



【0022】(式中、R₁は水素またはメチル基を示し、R₂およびR₃はそれぞれ炭素原子数2～4のアルキル基を示す。)で表される化合物[カーバメート基含有(メタ)アクリレート化合物]である。

【0023】この(B)成分は、分子内のカーバメート基が硬化被膜に良好な強度を付与し、なおかつ親水性が
20 高いので硬化被膜のアルカリ溶解性向上を可能とする。すなわち、この(B)成分を配合することにより、従来の組成物では不可能であった硬化被膜の強度向上とアルカリ溶解性向上を両立できる。

【0024】一般式(I)において、R₁は水素原子またはメチル基を示すが、硬化性の観点から水素原子であることが好ましい。R₂およびR₃はそれぞれ炭素原子数2～4のアルキル基を示すが、硬化被膜の強度向上とアルカリ溶解性のバランスがとり易い点から、炭素原子数2のアルキル基であることが好ましい。

【0025】(B)成分の具体例としては、2-[(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルカルバモイルオキシ]エチルアクリレート、2-[(2-(メタ)アクリロイルオキシ)プロピルカルバモイルオキシ]プロピルアクリレート、2-[(2-(メタ)アクリロイルオキシ)ブチルカルバモイルオキシ]ブチルアクリレート、2-[(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルカルバモイルオキシ]プロピルアクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を組合わせて使用できる。これらのうち、低粘度である点から、
40 2-[(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルカルバモイルオキシ]エチルアクリレートが好ましい。

【0026】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、(B)成分の配合量は、(A)～(C)成分の合計量100質量部を基準にして、5～40質量部が好ましく、10～35質量部がより好ましい。上記各範囲の下限値は、硬化被膜の強度などの点で意義があり、上限値は、硬化被膜の親水性を抑え、耐エッチング性を向上する点で意義がある。

【0027】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に

好ましく、30～60質量部がより好ましい。上記各範囲の下限値は、硬化被膜のアルカリ溶解性などの点で意義があり、上限値は硬化被膜が脆くなるのを抑制する点で意義がある。

【0020】本発明に用いる(B)成分は、下記一般式(I)

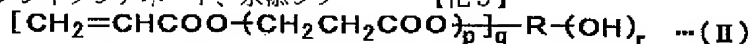
【0021】

【化4】

における(C)成分は、前記(A)および(B)成分以外のエチレン性不飽和化合物であり、組成物に良好な硬化性を与える成分である。

【0028】(C)成分の具体例としては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アジピン酸ジビニル等のビニルエステルモノマー類；エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン等のアクリルアミド類；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸フェニル、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,4-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,9-ノ

ナンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ネオペンチルグリ
 コール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコール
 ジ（メタ）アクリル酸エステル、ジ（メタ）アクリル酸
 プロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ジプロピ
 レングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリプロピレ
 ングリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラプロピレ
 ングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロピレ
 ングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリテトラメチレ
 ングリコール、ポリエトキシシレーテッドビスフェノールAジ（メ
 タ）アクリレート、ポリエトキシシレーテッドビスフェ
 ノールFジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパ
 ントリ（メタ）アクリル酸エステル、エトキシシレーテ
 ッドトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリル酸エ
 ステル、プロボキシシレーテッドトリメチロールプロパ
 ントリ（メタ）アクリル酸エステル、グリセリントリ（メ
 タ）アクリル酸エステル、エトキシシレーテッドグリセ
 リントリ（メタ）アクリル酸エステル、トリス（アクリ
 ロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジトリメチ
 ロールプロパントラ（メタ）アクリル酸エステル、ペン
 タエリスリトールトリ（メタ）アクリル酸エステル、ペン
 タエリスリトールテトラ（メタ）アクリル酸エステル、
 ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリル酸エ
 ステル、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリ
 ル酸エステル等の（メタ）アクリル酸エステル類；フタル
 酸、アジピン酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、
 ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、
 ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリ
 コール等の多価アルコールと、（メタ）アクリル酸または
 その誘導体との反応で得られるポリエステル（メタ）ア
 クリレート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソ
 ホレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、
 キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソ
 シアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添
 ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフ



【0031】（式中、pは1～10の整数、qは2～6
 の整数、rは0～5の整数を示し、Rは炭素原子数2～
 15の分岐、環状または直鎖型炭化水素基、もしくは芳
 香環を有する炭化水素基を示し、Rはエーテル構造を含
 んでいてもよい。）で表されるアクリル酸多量体エス
 テル化合物（c1）も使用可能である。

【0032】（C）成分の具体例として上述した各化
 合物は、1種を単独で、または2種以上を併用して用い
 ることができる。ただし、優れた耐エッチング性とアル
 カリ溶解性を付与することができる点から、（C）成
 分は、アクリル酸多量体エステル化合物（c1）を含む
 ことが好ましい。この場合、（C）成分中のアクリル酸
 多量体エステル化合物（c1）の割合は、40質量%以上
 であることが特に好ましい。

【0033】この化合物（c1）の具体例としては、

エニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシ
 アネート、ノルボルナンジイソシアネート等のイソシ
 アネート化合物類と、ポリエチレングリコール、プリ
 プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリ
 コール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、
 ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ポリ
 エステルポリオール、ポリカーボネートジオール等の
 ポリオール化合物と、2-ヒドロキシエチル（メタ）
 アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリ
 レート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、
 ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、
 ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート
 等の水酸基を持つ（メタ）アクリレート類とを反応さ
 せたウレタンジ（メタ）アクリレート類；ヘキサメチ
 レンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、
 トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシア
 ネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添
 ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジ
 イソシアネート等のイソシアネート化合物の多量体
 に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒ
 ドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロ
 キシブチル（メタ）アクリレートやそれらのカプロ
 ラクトン付加体等の水酸基を有する（メタ）アクリ
 レートを付加したウレタンポリ（メタ）アクリレート
 類；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾ
 ールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA
 型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹
 脂等のグリシジルエーテル化合物に、（メタ）ア
 クリル酸またはその誘導体を反応させたエポキシ
 ポリ（メタ）アクリレート類；などが挙げら
 れる。

【0029】また、下記一般式（II）

【0030】

【化5】

1,4-ブタンジオールジアクリルダイマー酸エス
 テル、1,6-ヘキサジオールジアクリルダイマー酸
 エステル、ネオペンチルグリコールジアクリルダイ
 マー酸エステル、ジエチレングリコールジアクリ
 ルダイマー酸エステル、テトラエチレングリ
 コールジアクリルダイマー酸エステル、トリ
 プロピレングリコールジアクリルダイ
 マー酸エステル、ポリオキシエチレンビス
 フェノールAジアクリルダイマー酸エス
 テル、トリメチロールプロパントリア
 クリルダイマー酸エステル、グリセ
 ロールトリアクリルダイマー酸エス
 テル、ペンタエリスリトールトリア
 クリルダイマー酸エステル、ペンタ
 エリスリトールテトラアクリルダイ
 マー酸エステル、ジトリメチ
 ロールプロパントラアクリルダイ
 マー酸エステル、ジペン
 タエリスリトールペンタアクリル
 ダイマー酸エステル、ジペン
 タエリスリトールヘキサアクリル
 ダイマー酸エス

テル等が挙げられる。中でも、硬化性が良好であることから、トリメチロールプロパントリアクリルダイマー酸エステル、グリセロールトリアクリルダイマー酸エステル、ペンタエリスリトールトリアクリルダイマー酸エステル、ペンタエリスリトールテトラアクリルダイマー酸エステル、ジトリメチロールプロパンテトラアクリルダイマー酸エステルが特に好ましい。

【0034】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、(C)成分の配合量は、(A)～(C)成分の合計量100質量部を基準にして、25～75質量部が好ましく、30～70質量部がより好ましい。上記各範囲の下限値は、組成物の硬化性、硬化被膜の耐エッチング性などの点で意義があり、上限値は、硬化被膜のアルカリ溶解性の点で意義がある。

【0035】本発明に用いる(D)成分は光重合開始剤であり、組成物に実用的な光硬化性を付与する成分である。

【0036】(D)成分の具体例としては、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、*t*-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン；2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類；ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン等のアセトフェノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類；メチルベンゾイルホルメート、1,7-ビスアクリジニルヘプタン、9-フェニルアクリジン等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上の併用して用いることができる。

【0037】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、(D)成分の配合量は、(A)～(C)成分の合計量100質量部を基準にして0.01～10質量部が好ましく、0.1～8質量部がより好ましい。上記各範囲の下限値は、工業的生産に必要な硬化速度などの点で意義があり、上限値は、硬化被膜中の光重合開始剤残査がエッチング液等に溶出することを抑制することなど

の点で意義がある。

【0038】また必要に応じて、光増感剤を添加することもできる。その具体例としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸アミル、4-ジメチルアミノアセトフェノン等が挙げられる。

【0039】さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、必要に応じて、レベリング剤、ラジカル重合連鎖移動剤、スリップ剤、可塑剤、消泡剤、はじき防止剤、湿潤剤、沈降防止剤、だれ防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、充填剤、キレート剤、カップリング剤等の各種添加剤を含有させることができる。

【0040】これら添加剤のうち、ラジカル重合連鎖移動剤は、硬化被膜のアルカリ溶解性の向上などの点で好ましい添加剤である。ただし、チオール系連鎖移動剤を用いると、(A)～(C)成分に含まれる二重結合とチオールとの間でエン・チオール反応が発生するので、組成物の貯蔵安定性が不良となりゲル化を招く傾向にある。したがって、ラジカル重合連鎖移動剤としては、非チオール系連鎖移動剤を用いることが好ましく、特に、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノレン等の非チオール系連鎖移動剤が最も好ましい。ラジカル重合連鎖移動剤の添加量は、(A)～(C)成分の合計量100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。上記各範囲の下限値は、アルカリ溶解時間の短縮などの点で意義があり、上限値は、組成物の硬化性、硬化被膜の強度などの点で意義がある。

【0041】レベリング剤は、塗工時の表面平滑性の向上などの点で好ましい添加剤であり、シリコン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤など、従来より知られる各種のレベリング剤を使用できる。レベリング剤の添加量は、(A)～(C)成分の合計量100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.1～1質量部がより好ましい。上記各範囲の下限値は、硬化塗膜の平滑性などの点で意義があり、上限値は、塗工時に発生する気泡を消泡し易くするなどの点で意義がある。

【0042】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、活性エネルギー線単独、または活性エネルギー線と熱との組み合わせで硬化させることができ、その架橋硬化被膜は、耐エッチング性とアルカリ溶解性の両特性に優れている。

【0043】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、種々の用途に適用可能であるが、特に、シャドウマスクやアバチャーグリの製造工程におけるアルカリ可溶性保護被膜を形成する為のレジストとして、非常に有用である。具体的には、例えば、前述の図1に示した製

造工程の2次レジスト(3)として、非常に優れた性能を示す。また、それ以外にも、プリント配線板、リードフレーム、TAB(Tape Automated Bonding)テープ等のエッチングレジストとして利用可能であり、さらには、塗料、成型材料または注型材料としても使用できる。

【0044】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物が塗布される基材の種類は、特に限定されない。基材の具体例としては、ガラス板、鉄板、ブリキ板、トタン板、アルミ板、亜鉛鋼板等の無機物；木材、紙、プラスチック、有機塗料塗膜等の有機物；などが挙げられる。シャドウマスクやアパチャーグリルを製造する場合も、従来よりそれらの用途に使用可能であることが知られている各種の基材(例えばアンバー合金、純鉄など)を用いることができる。

【0045】基材への塗布方法も特に限定されないが、例えば、スプレーコート法、カーテンフローコート法、ロールコート法、バーコート法、ディッピングコート法、スピコート法、グラビアコート法、スクリーンコート法等が挙げられる。その塗布量は、硬化被膜の厚さが好ましくは1~500 μ m、より好ましくは5~300 μ mになる程度の量にすればよい。

【0046】基材上の塗膜を硬化させる為には、X線、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を照射すればよい。特に、紫外線を用いることが好ましい。紫外線の発光源としては、実用性および経済性の点から、紫外線ランプを用いることが一般的である。紫外線ランプの具体例としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、ガリウムランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。また、その露光時の雰囲気は、空気、窒素、アルゴン等の不活性ガスの何れでもよい。

【0047】

【実施例】以下、本発明を、実施例により更に詳細に説明する。実施例における評価は、以下の方法に従って行なった。また、実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。

【0048】<破断強度および破断伸度>評価対象の組成物を、室温バーコーターにて硬化被膜の膜厚が50 μ mとなるようにガラス基板上に塗装し、高圧水銀灯を用いて、320~390nmモニターでピーク照度350mW/cm²、積算光量600mJ/cm²の条件で紫外線を照射して硬化させ、そのガラス基板上に硬化塗膜を形成した。この硬化被膜に対して、幅15mm、長さ50mmの短冊状にカッターで切り込みを入れ、ガラス基板から硬化塗膜部分を剥離して、これを引っ張り強度測定用サンプルとした。

【0049】このサンプルを、(株)オリエンテック社製テンシロン万能試験機RTC-1250Aのサンプルホルダーに取り付け、雰囲気温度90℃で3分間保持

し、その後、ロードセル定格1kN、クロスヘッドスピード20mm/minの条件で引っ張り強度試験を実施し、その破断強度と破断伸度を測定した。なお、ここでは、破断強度が10MPa以上で、かつ破断伸度5%以上のものを、良好な強度特性を有する硬化被膜であると判断した。

【0050】<耐エッチング性>厚さ0.15mmの鋼板の両面に、カゼイン系感光性樹脂膜(一次レジスト)で両面位置合わせした同形状のネガパターンを形成し、一次エッチングにより、幅5mm、長さ20mmの貫通していない矩形穴(凹部)を100個有する基材を作製した。この基板の片面のカゼイン系感光性樹脂膜(一次レジスト)上に、評価対象の組成物を二次レジストとして、硬化後の厚さが20 μ mとなるように全面バーコーターで塗布し、高圧水銀灯を用いて、320~390nmモニターでピーク照度350mW/cm²、積算光量600mJ/cm²の条件で紫外線を照射して硬化させた。その後、エッチング液として濃度43%のFeCl₃水溶液を使用し、温度90℃、スプレー圧3.5kg/cm²の条件で20分間、耐エッチング性の試験を行った。試験終了後、サンプルの水洗を行い、乾燥した後、目視にて硬化塗膜を観察し、以下の基準で評価した。

A: 100個の矩形穴(凹部)全てについて破れ、亀裂、脱落は無し。

B: 100個の矩形穴(凹部)中1~19個に破れ、亀裂、脱落の何れかが発生。

C: 100個の矩形穴(凹部)中20~79個に破れ、亀裂、脱落の何れかが発生。

D: 100個の矩形穴(凹部)中80個以上に破れ、亀裂、脱落の何れかが発生。

【0051】<アルカリ溶解性>評価対象の組成物を、室温バーコーターにて、硬化後の厚さが25 μ mとなるように鋼板の上に塗布し、高圧水銀灯を用いて、320~390nmモニターでピーク照度350mW/cm²、積算光量600mJ/cm²の条件で紫外線を照射して硬化させた。その後、75℃、20%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、硬化被膜が完全に溶解する時間を測定し、以下の基準でアルカリ溶解性を評価した。

A: 良好(90秒以下)。

B: 不十分(90秒を超え、110秒未満)。

C: 不良(110秒以上)。

【0052】[合成例1(化合物A-1の合成)] 攪拌装置、温度計、コンデンサーを取り付けた2Lフラスコ中に、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメレート)590.4g、2-ヒドロキシエチルアクリレート381.2g、反応触媒としてジエチルアミノエチルメタクリレート9.6g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.48gを仕込んだ。この混合物を攪拌しながら徐々に昇温し、95℃に到達したところで2時間保持し、その後冷却し、化合物A-1[エチ

レングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）と 2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加反応生成物」を得た。

【0053】【実施例 1】（A）成分として化合物 A-1 を 30 部、（B）成分として 2-〔（2-アクリロイルオキシ）エチルカルバモイルオキシ〕エチルアクリレート 30 部、（C1）成分としてトリメチロールプロパントリアクリルダイマー酸エステル 40 部、（D）成分「光重合開始剤」として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名イルガキュア 184）5 部、さらに、非チオール系連鎖移動剤（ α -メチルスチレンダイマー）1 部、レベリング剤（大日本インキ化学工業（株）製、商品名メガファック F-470）0.1 部を混合し、全体が

表 1

			実施例		比較例		
			1	2	1	2	3
組成	(A)	A-1	30				
		A-2		20	20	20	
		A-3		30	30	30	
	(B)	CDA	30	20		50	50
	(C)	C-1	40	30	20		50
		C-2			30		
	(D)	イルガキュア 184	5	5	5	5	5
評価結果	他	MSD	1	1	1	1	1
		レベリング剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	破断強度 (MPa)		20	12	5	20	21
	破断伸度 (%)		20	8	1	5	15
耐エッチング性			A	A	D	D	C
	アルカリ溶解性		A	A	B	A	C

【0057】表 1 中の略称は、それぞれ以下の化合物を意味する。

【0058】「A-1」：エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）と 2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加反応生成物（合成例 1）

「A-2」：テトラヒドロ無水フタル酸とペンタエリスリトールトリアクリレートの付加反応生成物（大阪有機化学工業（株）製、商品名ビスコート #2480）

「A-3」：無水フタル酸と 2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加反応生成物（大阪有機化学工業（株）製、商品名ビスコート #2000）

「CDA」：2-〔（2-アクリロイルオキシ）エチルカルバモイルオキシ〕エチルアクリレート

「C-1」：トリメチロールプロパントリアクリルダイマー酸エステル

「C-2」：2-ヒドロキシエチルアクリレート

「イルガキュア 184」：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名イルガキュア 184）

「MSD」： α -メチルスチレンダイマー（日本油脂（株）製、商品名ノフマー MSD）

均一になるまで室温で攪拌して、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

【0054】この組成物の破断強度は 20 MPa、破断伸度は 20% であった。また、耐エッチング性については、100 個の矩形穴（凹部）の全てに硬化被膜が残っており、耐エッチング性は十分良好（判定 A）であった。さらに、アルカリ溶解性は 70 秒であり良好（判定 A）であった。

【0055】【実施例 2、比較例 1～3】表 1 に示す各成分を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして活性エネルギー線硬化性組成物を調製し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【0056】

【表 1】

「レベリング剤」：（大日本インキ化学工業（株）製、商品名メガファック F-470）

【0059】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば、強伸度特性、耐エッチング性およびアルカリ溶解性に優れた硬化塗膜、ならびに、このような硬化被膜を形成し得る活性エネルギー線硬化性組成物を提供できる。

【0060】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、例えば、高速の製造ラインにも十分に対応できるレジストとして、かつエッチング工程における裏止め材用樹脂組成物（二次レジスト）として非常に有用である。また、この組成物を硬化させて得られる硬化被膜は、特に、シャドウマスク、アパーチャグリル、プリント配線板、リードフレーム、TAB テープ、メタルマスク等を製造する際のアルカリ可溶性保護被膜として非常に優れた性能を有し、それらの用途において好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】シャドウマスクの製造工程の一例を示す模式図である

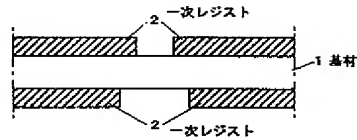
【符号の説明】

- 1 基材
2 一次レジスト

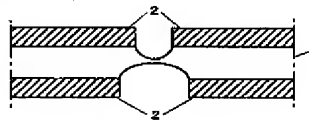
- 3 二次レジスト

【図1】

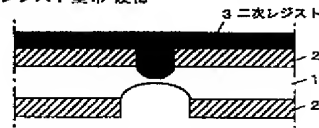
(a) 一次レジスト塗布 露光 現像



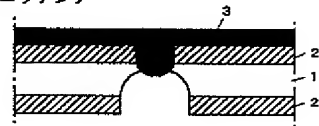
(b) 一次エッチング



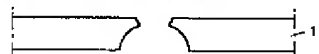
(c) 二次レジスト塗布 硬化



(d) 二次エッチング



(e) レジスト剥離 (アルカリ溶解)



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA09 AA13 AB14 AB17 AC01
AD01 BC14 BC42 BC82 BC85
BC86 CA00 FA17
4J027 AB01 AB10 AB28 BA02 BA04
BA07 BA08 BA17 BA20 BA24
BA25 CB10 CC05 CD10
4J100 AE04R AK31Q AL03R AL04R
AL05R AL09S AL62P AL66R
AL67Q AL92Q AM15R AN06R
AQ08R BA15Q BA38R BC43Q
CA05 FA03 JA37